



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 27/06, C08K 3/26 // (C08L 27/06, 51:06)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/60003</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02899</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月31日(31.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/93609 1999年3月31日(31.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 井口裕一(IGUCHI, Hirokazu)[JP/JP] 〒675-0131 兵庫県加古川市別府町新野辺1374-27 Hyogo, (JP) 三枝一範(SAEGUSA, Kazunori)[JP/JP] 〒654-0035 兵庫県神戸市須磨区中島町2-5-19-302 Hyogo, (JP) 水沼 聡(MIZUNUMA, Satoshi)[JP/JP] 〒674-0092 兵庫県明石市二見町東二見41-1-2-303 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高德町1-2-13-202 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT COMPRISING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物およびそれからなる成形体</p> <p>(57) Abstract A vinyl chloride resin composition with excellent weatherability and impact strength which comprises (a) a vinyl chloride resin, (b) a graft copolymer which is obtained by grafting a monomer ingredient (b2) comprising 40 to 100 wt.% methyl methacrylate and 0 to 60 wt.% at least one member selected from the group consisting of alkyl acrylates, alkyl methacrylates, unsaturated nitriles, and aromatic vinyl compounds onto a crosslinked rubber polymer (b1) obtained mainly from an alkyl acrylate and in which the components soluble in methyl ethyl ketone have an <math>\eta_{sp}/c</math> of 1 to 5 as measured on 0.2g/100 cc acetone solution at 30°C, and (c) calcium carbonate; and a multilayered molded article having a layer formed from the composition as a surface layer or inner layer.</p>		

(a) 塩化ビニル系樹脂、(b) 主にアクリル酸アルキルエステルからなる架橋ゴム重合体 (b 1) に、メタクリル酸メチルエステル 40 ~ 100 重量%、ならびにアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体 0 ~ 60 重量%からなるグラフト単量体成分 (b 2) をグラフト重合して得られる、そのメチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30 °C で測定して求めた  $\eta_{sp}/c$  が 1 ~ 5 であるグラフト共重合体および (c) 炭酸カルシウムからなる耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物、および該組成物から形成された層を表面層または内層に用いた多層構造成型品。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### 塩化ビニル系樹脂組成物およびそれからなる成形体

#### 技術分野

本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、炭酸カルシウムを配合剤として含有する高度に耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

#### 背景技術

塩化ビニル系樹脂からなる成形品は、良好な機械的性質、化学的性質を有しており、種々の分野で広く使用されているが、耐衝撃性が充分でないという欠点を有している。この耐衝撃性を改良するため多くの方法が提案されている。なかでもブタジエン系ゴム重合体にメチルメタクリレートやスチレンあるいはアクリロニトリルをグラフト共重合させたMBS樹脂が、現在広く使用されている。

しかし、MBS樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合して用いると、耐衝撃性は改良されるが、耐候性がわるく、製造された成形品を屋外で使用すると、耐衝撃性が著しく低下するという欠点がある。それゆえ、現在屋外用途へのMBS樹脂の使用は制限されている。

MBS樹脂の耐候性が低下する主な原因は、MBS樹脂に含まれるブタジエン単位の紫外線劣化に基づくものと考えられている。そこで、MBS樹脂の耐候性を改良し、かつ耐衝撃性を付与するため、2重結合を全く含有

しないアルキルアクリレートと架橋剤とからなる架橋アルキルアクリレートゴム状重合体に、メチルメタクリレート、芳香族ビニル化合物、不飽和ニトリルをグラフト重合させる方法が提案されている（特公昭51-28117号公報）。

前記方法によるグラフト共重合体を用いると、製造される塩化ビニル系樹脂成形品の耐候性は優れており、とくに窓枠、サイジング材など、長期の耐候性を必要とする建築物用分野に使用することができる。さらに加工技術の進歩にともない、成形体を2層構造とし、日光に暴露される表面層にはとくに耐候性に優れた成形物を使用することにより、変色を防止することが広く行なわれている。

このような2層構造成形体のうち、表面層は「キャップストック」、内層は「サブストレート」とよばれる。これらの複合物は、種々の異なる方法で製造でき、たとえば熱溶融や接着剤によってラミネートしたり、共押出により製造する方法が知られている。キャップストック層とサブストレート層との厚みの比率は、約25/75～約10/90であり、サブストレートが大部分を占めている。

キャップストックには、耐候変色性を大幅に改良した素材として、塩化ビニル系樹脂以外の成形体も使用されるが、サブストレートには、塩化ビニル系樹脂成形体が一般的に使用されている。そして、たとえばサイジング材のサブストレートに使用される塩化ビニル系樹脂成形体には、耐候性・耐衝撃性を改良するため、前記アクリルゴム系グラフト共重合体を使用されている。

その他、充填剤としては、炭酸カルシウムが一般に使用されることが多い。炭酸カルシウムを配合すると、アイゾット衝撃強度および曲げモジュラスが向上する効果があるためである。しかし、サイジングシートの実用性評価に用いられるガードナー衝撃強度が大幅に低下するため、炭酸カルシウムの使用量は、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対し、5～8 重量部程度に制限されているのが現状である。

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、炭酸カルシウムを増量しながら耐候性・耐衝撃性を向上させた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるための従来技術は、グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率を高くすることによりなされるのが一般的である。また、塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるために、グラフト共重合体におけるグラフト鎖を特定の分子量に設定する必要はないので、一般的な重合操作で容易に得られる低～中分子量のグラフト鎖を有するグラフト共重合体が通常使用されている。しかし、炭酸カルシウムを 10～30 重量部まで増量した塩化ビニル系樹脂組成物においては、従来技術で調製されたグラフト共重合体では耐衝撃性改良効果が不十分である。

また、塩化ビニル系樹脂成形体の耐衝撃性は、塩化ビニル系樹脂のせん断降伏のおこり易さに依存するが、せん断降伏のおこり易さは、衝撃試験の応力－歪み条件、

試験速度、試験温度などの影響を受けることが知られている。切り欠きのあるアイゾット試験のように、せん断降伏がおこりにくい場合には、炭酸カルシウムが応力集中点として働き、せん断衝撃強度を向上させる効果がある。一方、ガードナー試験のように、せん断降伏がおこりやすい場合には、炭酸カルシウムは逆に欠陥点として作用し、炭酸カルシウムの近傍から破壊が進行するため、耐衝撃性が低下するものと推定される。

本発明に用いられるグラフト共重合体は、グラフト鎖の分子量が高く、かつ、グラフト鎖の量が多いため、グラフト鎖と塩化ビニル系樹脂鎖との絡み合い、あるいはグラフト鎖同士の絡み合いを促進し、炭酸カルシウムを基点とする破壊の進行を防止する効果を有していると推定される。これらの点で本発明は従来技術と本質的に異なるものである。

本発明者らは、グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率が25～75重量部と比較的少なく、かつ、メチルエチルケトンで抽出される該グラフト共重合体成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30℃で測定して求めた $\eta_{sp}/c$ が、1～5と従来技術に比べて高いグラフト共重合体は、炭酸カルシウムを10～30重量部配合した塩化ビニル系樹脂組成物の耐衝撃性を充分に向上させることを見出した。

しかして、本発明は、

- (a) 塩化ビニル系樹脂100重量部、
- (b) アルキル基の炭素数が2～8であるアクリル酸アルキルエステル79.9～99.99重量%、多官能性単量体0.01～5重量%およびこれらと共重合可能な

単量体 0 ～ 20 重量 % からなる架橋ゴム重合体 25 ～ 75 重量部に、

メタクリル酸メチルエステル 40 ～ 100 重量 %、ならびにアルキル基の炭素数が 1 ～ 8 であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 2 ～ 6 であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の単量体 0 ～ 60 重量 % からなるグラフト単量体成分 25 ～ 75 重量部

を、総量が 100 重量部になるように重合して得られるグラフト共重合体であり、かつ、メチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30℃ で測定して求めた  $\eta_{sp} / c$  が 1 ～ 5 であるグラフト共重合体 1 ～ 10 重量部および

(c) 炭酸カルシウム 10 ～ 30 重量部からなる耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、前記組成物から成形された層を有する成形体を提供する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる架橋ゴム重合体は、アルキル基の炭素数が 2 ～ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 79.9 ～ 99.9 重量 %、好ましくは 85 ～ 99.9 重量 %、多官能性単量体 0.01 ～ 5 重量 %、好ましくは 0.1 ～ 3 重量 % およびこれらと共重合可能な単量体 0 ～ 20 重量 %、好ましくは 0 ～ 15 重量 % を用いて製造される。前記アルキル基の炭素数が 2 ～ 8 であるアクリ

ル酸アルキルエステルの割合が79.9重量%未満になると、耐衝撃性または耐候変色性が問題となり、99.9重量%をこえると、多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、これを用いる効果が充分得られなくなる。また、前記多官能性単量体の割合が5重量%をこえると、耐衝撃性が低下し、好ましくない。さらに、前記これらと共重合可能な単量体の割合が20重量%をこえると、耐衝撃性が低下し、好ましくない。

前記アルキル基の炭素数が2～8であるアクリル酸アルキルエステルは、耐候性に優れ、かつ、耐衝撃性を向上させたゴム成分の形成のために使用される成分であり、その具体例としては、たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが代表的なものとして例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうちでは、ゴム成分のT<sub>g</sub>が低いため、耐衝撃性が発現しやすい点から、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが好ましい。

前記多官能性単量体は、架橋剤として使用される成分であり、その具体例としては、たとえばジビニルベンゼンなどの芳香族多官能ビニル化合物、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの多価アルコールのジメタクリル酸エステルや、メタクリル酸アリルエステル、アクリル酸アリルエステルなどの不飽和カルボン酸のアリルエステル、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのジアリル化合物やトリアリル化合物などが代表的なもの



して例示し得る。これら多官能性単量体のうちでは、官能基の少なくとも1個の反応性が他の官能基の反応性と異なるものが、少量の多官能性単量体で架橋ゴム重合体を得ることができ、好ましい。好ましいものとしては、たとえばメタクリル酸アリルエステル、ジアリルフタレートなどがあげられる。

前記これらと共重合可能な単量体としては、他の共重合可能な単一のビニル系基を有する単量体、共役ジオレフィン系化合物、オルガノシロキサンなどがあげられる。

前記他の共重合可能な単一のビニル基を有する単量体の具体例としては、たとえばアルキル基の炭素数が2～8以外のアクリル酸アルキルエステル、その他のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸、アクリル酸の金属塩、アクリルアミド、芳香族ビニル化合物およびその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル系化合物、ビニルエステル系化合物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンなどがあげられる。

また、前記共役ジオレフィン系化合物の具体例としては、たとえば1,3-ブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

さらに、前記オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどの環状シロキサン、トリメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイル

オキシプロピルメトキシジメチルシランなどのメタクリロイロキシシロキサンなどがあげられる。

前記架橋ゴム重合体の製造方法としては、とくに制限はないが、たとえば通常の乳化重合法により製造することができる。

本発明に用いられるグラフト共重合体（b）は、前記架橋ゴム重合体 25～75 重量部、好ましくは 30～65 重量部に、メタクリル酸メチルエステル 40～100 重量%、好ましくは 60～100 重量%、ならびにアルキル基の炭素数が 1～8 であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 2～6 であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の単量体（以下、メタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分ともいう） 0～60 重量%、好ましくは 0～40 重量% からなるグラフト単量体成分 25～75 重量部、好ましくは 35～70 重量部を、総量が 100 重量部になるようにグラフト重合させて得られる。前記架橋ゴム重合体の量が 25 重量部未満になる、または 75 重量部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形品を製造した場合に、耐衝撃改良効果が劣るものとなり好ましくない。また、グラフト単量体成分中にしめるメタクリル酸メチルエステルの割合が 40 重量% 未満になる（すなわちメタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分の割合が 60 重量% をこえる）と、耐衝撃性改良効果の低下がみられ、好ましくない。

前記グラフト単量体成分は、耐衝撃性改良効果をより高めるため、充分選択する必要がある、塩化ビニル系樹

脂（a）と相溶する成分であることが、十分な耐衝撃性改良効果を付与するうえで重要である。本発明では、塩化ビニル系樹脂（a）と相溶する成分の代表的なものとして、メタクリル酸メチルエステルを用いることが必須である。

前記アルキル基の炭素数が1～8であるアクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸n-ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

また、前記アルキル基の炭素数が2～6であるメタクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばメタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸n-ブチルエステルなどがあげられる。

また、前記不飽和ニトリルとしては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

さらに、前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどがあげられる。

前記メタクリル酸メチルエステルと共に重合される単量体成分としては、前記のうちでは、とくにアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸n-ブチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸n-ブチルエステル、アクリロニトリル、スチレンから選ばれた単量体成分が、メタクリル酸メチルエステルの優れた相溶性を損うことなく、衝撃強度を発現させる効果が高くなり、好ましい。

前記グラフト重合を行なうに際しては、たとえば前記グラフト単量体成分の全量を一度に、あるいはその一部

または全量を連続的または間欠的に加えて重合させてもよい。また、重合度を高めるには、前記グラフト単量体成分の一部または全量を、少量の触媒のもとに、一度に加えて重合させてもよい。また、前記グラフト単量体成分は、すべてを混合して用いてもよく、2段またはそれ以上の多段で、それぞれの段が前記グラフト単量体成分の組成の範囲内で異なる組成になるように調整するなどして、重合させてもよい。

このようにして得られたグラフト共重合体ラテックスは、噴霧乾燥、あるいは塩析または酸析を行ない、濾過洗浄後、乾燥して得られる。凝固時に通常加えられる老化防止剤あるいは紫外線吸収剤などを加えてもよい。

また、前記架橋ゴム重合体ラテックスの存在下に、前記グラフト単量体成分の一部を加えて重合させて得られたラテックスと、架橋ゴム重合体のない系で残りのグラフト単量体成分を乳化重合して得られたラテックスとを、ラテックスの状態で混合し、凝固、脱水、乾燥させ、本発明に用いるグラフト共重合体（b）としてもよい。この場合、前者のラテックス中に含まれるグラフト単量体からなる部分と後者のラテックスとの割合は、前者が40～99重量%、後者が1～60重量%であるのが、耐衝撃性の点から好ましい。

さらに、前記架橋ゴム重合体ラテックスの存在下に、前記グラフト単量体成分の一部を加えて重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させて得られたパウダーと、架橋ゴム重合体のない系で残りのグラフト単量体成分を乳化重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させて得られたパウダーとを、パウダー状態で混合させて本発明に用いるグラフ

ト共重合体（b）としてもよい。この場合、前者のパウダー中に含まれるグラフト単量体からなる部分と後者のパウダーとの割合は、前者が40～99重量%、後者が1～60重量%であるのが、前記と同様の理由から好ましい。

グラフト共重合体（b）のグラフト部の重合度は、グラフト共重合体（b）からメチルエチルケトンで抽出される成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30℃で測定して求めた $\eta_{sp}/c$ で評価される。前記 $\eta_{sp}/c$ は、1～5、好ましくは1.5～4である。前記 $\eta_{sp}/c$ が1未満の場合には、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形品を製造した場合に、耐衝撃改良効果が劣るものとなり好ましくない。また、前記 $\eta_{sp}/c$ が5をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して押出成形を行なう際に、成形体の厚みの変動が大きくなる、あるいは、成形体の表面にメルトフラクチャーがあらわれるなど、加工上の問題が発生し、好ましくない。

前記のごとく、グラフト共重合体（b）は、アクリル酸アルキルエステルを主成分として構成される架橋ゴム重合体と、メタクリル酸メチルエステルを主成分として含むグラフト単量体成分とから形成されており、架橋ゴム重合体の占める割合が25～75重量部であり、かつ、該グラフト共重合体からメチルエチルケトンで抽出される成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30℃で測定して求めた $\eta_{sp}/c$ が1～5であるように調整されたものである。

得られたグラフト共重合体（b）は、塩化ビニル系樹脂（a）と混合され、本発明の組成物が得られる。

グラフト共重合体（b）は、塩化ビニル系樹脂（a）100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは2～9重量部配合される。前記グラフト共重合体（b）の配合量が、1重量部未満になると、グラフト共重合体（b）を用いることによる効果が十分に得られず、10重量部をこえても耐衝撃性を満足するが、経済性がわるく好ましくない。

なお、塩化ビニル系樹脂（a）には、塩化ビニルの単独重合体の他、塩化ビニルを70重量％以上含む共重合体が含まれる。残り30重量％を構成する塩化ビニルと共重合する単量体としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メタクリルアミド、その他の共重合可能なモノオレフィン系単量体があげられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

炭酸カルシウム（c）としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウムなどを用いることができる。さらに、塩化ビニル系樹脂（a）との濡れ、分散性を向上させるために、炭酸カルシウム（c）を表面処理剤で処理してもよい。この場合、処理剤としてはステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸、樹脂酸、珪酸などの有機酸、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどの有機チタネート、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、リン酸モノオクチルエステルなどシラン系あるいはリン酸系カップリング剤

などがあげられる。また、平均粒子径は、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。

炭酸カルシウム（c）の使用量は、塩化ビニル系樹脂（a）100重量部に対して、10～30重量部、好ましくは15～25重量部である。前記使用量が10重量部未満では、アイゾット衝撃強度・曲げ弾性率の向上が不十分であり、30重量部より多いと、ガードナー強度の低下が顕著であり、実用に適さない。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記原料を一般的な塩化ビニル系樹脂組成物と同じようにブレンドして製造すればよく、製造方法にとくに限定はない。また、原料をブレンドするとき、安定剤など、従来から塩化ビニル樹脂組成物に用いられている一般的な添加剤を配合してもよい。

前記組成物の成形方法にもとくに限定はない。本発明の組成物は単独で成形してもよく、他の樹脂と成形して多層構造成形体としてもよい。たとえば、一般に共押出しとよばれる方法で、該シート状物と他のシート状物とを同時に成形して積層などすることにより、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層を有する多層構造成形体は容易に得られる。本発明の組成物は、多層構造成形体の表面層および（または）内層に用いることができ、通常内層に用いる。

前記本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層を有する成形体としては、たとえば住宅用サイジングシート、軒樋、雨戸、窓枠などの用途に用いられるものがあげられる。なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形された層の厚さとしては、用途に応じて異なる

ので一概にはいえないが、たとえば 0.5 ~ 2.5 mm 程度である。

つぎに、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、とくにことわりのない限り、実施例中の「部」は重量基準を表す。

#### 実施例 1

##### (A) 架橋ゴム重合体の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 250 部、ステアリン酸カリウム 0.5 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50℃ に加熱し、アクリル酸 n-ブチル (BA) 100 部、メタクリル酸アリル 1 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2 部のステアリン酸カリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。添加終了後 1.5 時間攪拌を続け、重合を完結させた。得られた重合の収率は 97 重量% であり、得られたラテックスの平均粒子径は 700 Å であった。

##### (B) グラフト共重合体 (b) の製造

ガラス反応器に (A) で得られた架橋ゴム重合体ラテックス 45 部 (固形分として)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.05 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸



第一鉄・7水塩0.005部を仕込み、50℃にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

ついで、グラフト単量体成分として、メタクリル酸メチル(MMA)35部およびメタクリル酸ブチル(BMA)20部、ならびにクメンハイドロパーオキシド0.01部を1時間にわたって連続的に添加した(以下、このときの成分をグラフト時添加成分ともいう)。

添加終了後クメンハイドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は99.8重量%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩析し、脱水乾燥することにより、目的とするグラフト共重合体を得た。

グラフト共重合体から抽出される成分の粘度を下記の方法で測定した。

(粘度)

グラフト共重合体をメチルエチルケトンに24時間浸漬後、遠心分離により可溶分を分離し、可溶分をメタノールにより再沈精製して乾燥させ、得られた抽出成分を0.2g/100ccアセトン溶液にして30℃で $\eta_{sp}/c$ を測定した。

つぎに、得られたグラフト共重合体の粉末5部を、塩化ビニル樹脂(カネビニルS1001、平均重合度1000)100部、ジオクチルスズ安定剤1.5部、ステアリン酸カルシウム1.4部、パラフィンワックス1部、酸化チタン1部および炭酸カルシウム20部とブレンドしたのち、下記の成形条件にしたがい、厚さ1mmの成形体シートを調製した。

(成形条件)

成形機：シンシナティ・ミラクロン社製 CMT-45

成形温度（℃）：C1 / C2 / C3 / AD / D1 / D2

180 / 170 / 165 / 190 /

195 / 185

スクリー回転数：30 rpm

吐出量：75 Kg / hr

つぎに、得られた成形体シートを用いて、下記の方法によりガードナー衝撃強度、アイゾット衝撃強度、曲げモジュラスおよび表面外観を評価した。

（ガードナー衝撃強度）

ASTM D4226-93に準拠し、23℃のガードナー強度を測定した。

（アイゾット衝撃強度）

成形体シートを積層し、熱プレス（200℃、15分間）により長さ70mm、幅15mm、厚さ3mmの試験片を作成し、23℃のアイゾット衝撃強度を測定した。

（曲げモジュラス）

成形体シートを積層し、熱プレス（200℃、15分間）により長さ130mm、幅15mm、厚さ3mmの試験片を作成し、試験速度1mm / 分で曲げモジュラスを測定した。

（表面外観）

目視にて、下記の基準でメルトフラクチャーを判断した。

A：メルトフラクチャーなし

B：シートの一部にメルトフラクチャー発生

C：シートの半分以上にメルトフラクチャー発生

前記比粘度、ガードナー衝撃強度、アイゾット衝撃強

度、曲げモジュラスおよび表面外観の結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

グラフト時添加成分中のクメンハイドロパーオキシドを 0.003 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 において、グラフト単量体成分のみを一括で添加したのちに、クメンハイドロパーオキシド 0.003 部を添加し、1 時間反応させた以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

架橋ゴム重合体を 30 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 45 部、メタクリル酸ブチル 25 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 5

架橋ゴム重合体を 60 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 25 部、アクリル酸ブチル 15 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 6

架橋ゴム重合体を 45 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 40 部、メタクリル酸ブチル 10 部、アクリル酸ブチル (BA) 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の

評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 7

架橋ゴム重合体を 45 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 40 部、メタクリル酸ブチル 10 部、アクリル酸ブチル 5 部とした以外は、実施例 3 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

グラフト時添加成分中のクメンハイドロパーオキシドを 0.05 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

グラフト単量体成分の添加後に加えるクメンハイドロパーオキシドを 0.001 部とした以外は、実施例 3 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 3

架橋ゴム重合体を 15 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 54 部、メタクリル酸ブチル 31 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 4

架橋ゴム重合体を 80 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 13 部、メタクリル酸ブチル 7 部とした以外は、実施例 2 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 5

グラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0.05 部とした以外は、実施例 7 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 6

グラフト単量体成分の添加後に加えるクメンヒドロパーオキシドを 0.001 部とした以外は、実施例 7 と同様にしてグラフト共重合体を調製して同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 7

実施例 1 において、添加する炭酸カルシウムの量を 5 部にした以外は、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 8

実施例 1 において、添加する炭酸カルシウムを 35 部とした以外は、実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 番号	架橋ゴム 重合体の 組成 (部)	グラフト単量体成分の組成 (部)	$\eta_{sp}/c$	炭酸カル シウム添加 部数 (部)	ガードナー 衝撃強度 (in·lbs/mil)	アイゾット 衝撃強度 (Kg·cm/cm)	曲げモジュ ラス ( $10^3$ MPa)	表面外観
1	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	20	2.6	95.6	3.12	A
2	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	2.8	20	2.6	93.4	3.12	A
3	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	4.2	20	2.8	96.8	3.17	A~B
4	BA(30)	MMA(45),BMA(25)	2.2	20	2.7	80.5	3.22	A
5	BA(60)	MMA(25),BA(15)	2.6	20	2.3	110.7	3.10	A
6	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	2.3	20	2.8	96.8	3.20	A
7	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	4.3	20	2.6	93.6	3.19	A~B
比較例 1	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	0.8	20	1.8	95.8	3.08	A
比較例 2	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	5.5	20	2.5	97.7	3.11	C
比較例 3	BA(15)	MMA(54),BMA(31)	2.9	20	1.4	67.8	3.18	A
比較例 4	BA(80)	MMA(13),BMA(7)	1.9	20	1.4	103.4	3.02	A
比較例 5	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	0.7	20	1.7	89.9	3.07	A
比較例 6	BA(45)	MMA(40),BMA(10),BA(5)	5.6	20	2.5	96.6	3.15	C
比較例 7	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	5	3.0	20.4	2.62	A
比較例 8	BA(45)	MMA(35),BMA(20)	1.8	35	1.3	88.8	3.44	A

## 実施例 8

## (A) 架橋ゴム重合体の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 250 部、ステアリン酸カリウム 0.3 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50℃ に加熱し、アクリル酸 n-ブチル 100 部、メタクリル酸アリル 1 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2 部のステアリン酸カリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを、4 時間にわたり連続的に追加した。添加終了後 1.5 時間攪拌を続け、重合を完結させた。得られた重合の収率は 97 重量% であり、得られたラテックスの平均粒子径は 850 Å であった。

## (B) グラフト共重合体の製造

ガラス反応器に (A) で得られた架橋ゴム重合体ラテックス 45 部 (固形分として)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.05 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、50℃ にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

ついで、グラフト単量体成分として、メタクリル酸メチル 17.5 部およびメタクリル酸ブチル 10 部、クメンハイドロパーオキシド 0.0015 部を 1 時間にわたって連続的に添加した (実施例 1 と同様に、このとき

の成分をグラフト時添加成分ともいう)。

添加終了後、クメンハイドロパーオキシド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は 99.8 重量%であった。

#### (C) 共重合体の製造

ガラス反応器に蒸留水 200 部、ステアリン酸カリウム 0.4 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.01 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.005 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.0025 部を仕込み、60℃にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。

ついで、単量体成分として、メタクリル酸メチル 17.5 部およびメタクリル酸ブチル 10 部、ならびにクメンハイドロパーオキシド 0.0015 部を 1 時間にわたって連続的に添加した(以下、このときの成分を重合時添加成分ともいう)。

添加終了後クメンハイドロパーオキシド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は 99.6 重量%であった。

(B) で得られたグラフト共重合体ラテックスと (C) で得られた共重合体ラテックスを混合したのち塩析し、脱水乾燥することにより、目的とするグラフト共重合体を得、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 9

実施例 8 において、(B) で得られたグラフト共重合体ラテックスと (C) で得られた共重合体ラテックスを別々に塩析し、脱水乾燥することにより粉末樹脂を得た



のち、パウダー状態で混合して同様の評価を行なった。  
結果を表 2 に示す。

#### 実施例 1 0

実施例 8 において、グラフト共重合体の架橋ゴム重合体を 4 5 部、グラフト単量体成分の組成を、メタクリル酸メチル 2 0 部、メタクリル酸ブチル 5 部、アクリル酸ブチル 2 . 5 部としてグラフト共重合体ラテックスを、  
(C) において、メタクリル酸メチル 2 0 部、メタクリル酸ブチル 5 部、アクリル酸ブチル 2 . 5 部として共重合体ラテックスを調製し、同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 1 1

実施例 1 0 において、グラフト共重合体ラテックスと共重合体ラテックスを別々に塩析し、脱水乾燥することにより粉末樹脂を得たのち、パウダー状態で混合して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 9

実施例 9 において、グラフト共重合体のグラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 5 部にしてグラフト共重合体ラテックスを、重合時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 5 部にして共重合体ラテックスを調製して同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1 0

実施例 9 において、グラフト共重合体のグラフト時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 0 0 5 部にしてグラフト共重合体ラテックスを、重合時添加成分中のクメンヒドロパーオキシドを 0 . 0 0 0 5

部にして共重合体ラテックスを調製して同様の評価を行った。結果を表2に示す。

表 2

実施例 番号	架橋ゴム 組成 (部)	架橋ゴム重合体存在 下での重合における グラフト単量体成分 の組成 (部)	架橋ゴム重合体非存 在下での重合における 単量体成分の組成 (部)	(b)成分の 混合方法	$\eta_{sp}/c$	ガードナー 衝撃強度 (in·lbs/mil)	アイゾット 衝撃強度 (Kg·cm/cm)	曲げモジュ ラス ( $10^3$ MPa)	表面 外観
8	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	2.8	2.8	80.3	3.17	A
9	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	パウダー 状態で混合	2.8	2.7	78.8	3.15	A
10	BA(45)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	ラテックス 状態で混合	2.3	2.6	88.7	3.22	A
11	BA(45)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	MMA(20),BMA(5), BA(2.5)	パウダー 状態で混合	2.3	2.7	89.3	3.23	A
比較例9	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	0.8	1.6	80.2	3.12	A
比較例10	BA(45)	MMA(17.5), BMA(10)	MMA(17.5), BMA(10)	ラテックス 状態で混合	5.3	2.5	82.5	3.16	C

産業上の利用可能性

本発明にしたがって、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して、架橋ゴム重合体 25 ～ 75 重量部にグラフト単量体成分 25 ～ 75 重量部を重合させたメチルエチルケトンで抽出される成分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30℃ で測定して求めた  $\eta_{sp} / c$  が 1 ～ 5 であるグラフト共重合体 1 ～ 10 重量部および炭酸カルシウムを 10 ～ 30 重量部配合することにより、優れた耐候性・耐衝撃性を発現させることができる。

## 請求の範囲

1. (a) 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、  
(b) アルキル基の炭素数が 2 ～ 8 であるアクリル酸アルキルエステル 79.9 ～ 99.9 重量%、多官能性単量体 0.01 ～ 5 重量% およびこれらと共重合可能な単量体 0 ～ 20 重量% からなる架橋ゴム重合体 25 ～ 75 重量部に、  
メタクリル酸メチルエステル 40 ～ 100 重量%、ならびにアルキル基の炭素数が 1 ～ 8 であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 2 ～ 6 であるメタクリル酸アルキルエステル、不飽和ニトリルおよび芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の単量体 0 ～ 60 重量% からなるグラフト単量体成分 25 ～ 75 重量部  
を、総量が 100 重量部になるように重合して得られるグラフト共重合体であり、かつ、メチルエチルケトン可溶分の 0.2 g / 100 cc アセトン溶液を 30℃ で測定して求めた  $\eta_{sp} / c$  が 1 ～ 5 であるグラフト共重合体 1 ～ 10 重量部 および  
(c) 炭酸カルシウム 10 ～ 30 重量部 からなる耐候性・耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物。
2. 請求の範囲第 1 項記載の組成物から成形された層を有する成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02899

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L27/06, C08K3/26 // (C08L27/06, C08L51:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L27/06, C08K3/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 51-012849, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 January, 1976 (31. 01. 76), Claims ; page 2, lower left column, lines 4 to 14, lower right column, lines 15 to 19 (Family: none)	1, 2
Y	JP, 7-003168, A (Societe Nationale Elf Aquitaine), 6 January, 1995 (06. 01. 95), Claims ; column 6, lines 1 to 17 & EP, 143194, A1	1, 2
Y	JP, 5-132600, A (Kaneka Corp.), 28 May, 1993 (28. 05. 93), Claims ; Table 1 (Family: none)	1, 2
Y	JP, 48-015457, B (Shiraishi Kogyo K.K.), 15 May, 1973 (15. 05. 73), Claims ; column 2, lines 4 to 24 (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
24 August, 1999 (24. 08. 99)

 Date of mailing of the international search report  
7 September, 1999 (07. 09. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02899

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 50-105748, A (Wacker Chemie GmbH.), 20 August, 1975 (20. 08. 75), Claims ; column 5, lines 11 to 27 & US, 3996173, A	1, 2
A	JP, 56-163139, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 December, 1981 (15. 12. 81), Claims ; page 4, upper left column, line 9 to upper right column, line 3 & EP, 40543, A2	1, 2
A	JP, 49-10237, A (Kaneka Corp.), 29 January, 1974 (29. 01. 74), Claims ; page 4, lower left column, lines 15 to 20 & DE, 2326934, A1	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>0</sup>C08L 27/06, C08K 3/26 //(C08L 27/06, C08L 51:06)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>0</sup>C08L 27/06, C08K 3/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 51-012849, A(日立化成工業株式会社)31. 1月1976(31. 01. 76), 特許請求の範囲、第2頁左下欄4行目~14行目、第2頁右下欄15行目~19行目 (ファミリー無し)	1, 2
Y	JP, 7-003168, A(ソシエテ・ナショナル・エルフ・アキタン)6. 1月1995(06. 01. 95), 特許請求の範囲、第6欄1目~17行目、&EP, 143194, A1	1, 2
Y	JP, 5-132600, A(鐘淵化学工業株式会社)28. 5月1993(28. 05. 93), 特許請求の範囲、表1 (ファミリー無し)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
24. 08. 99

国際調査報告の発送日  
07.09.99

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
佐藤 健史

印

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 48-015457, B(白石工業株式会社) 15. 5月1973(15. 05. 73), 特許請求の範囲、第2欄4目～24行目、 (ファミリー無し)	1, 2
Y	JP, 50-105748, A(ワツカー・ヒエミー・ゲゼルシャフト・ベシュレンクテル・ハフツング) 20. 8月1975(20. 08. 75), 特許請求の範囲、第5欄11目～27行目、&US, 3996173, A	1, 2
A	JP, 56-163139, A(三菱レイヨン株式会社) 15. 12月1981(15. 12. 81), 特許請求の範囲、第4頁左上欄9行目～右上欄3行目&EP, 40543, A2	1, 2
A	JP, 49-10237, A(鐘淵化学工業株式会社) 29. 1月1974(29. 01. 74), 特許請求の範囲、第4頁左下欄15行目～20行目&DE, 2326934, A1	1, 2





PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6083PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/02899	国際出願日 (日.月.年) 31.05.99	優先日 (日.月.年) 31.03.99
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

106

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C08L 27/06, C08K 3/26 //(C08L 27/06, C08L 51:06)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C08L 27/06, C08K 3/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 51-012849, A(日立化成工業株式会社) 31. 1月1976(31. 01. 76), 特 許請求の範囲、第2頁左下欄4行目~1. 4行目、第2頁右下欄15 行目~19行目 (ファミリー無し)	1, 2
Y	JP, 7-003168, A(ソシエテ・ナショナル・エルフ・アキタン) 6. 1月19 95(06. 01. 95), 特許請求の範囲、第6欄1目~17行目、 & EP, 143194, A1	1, 2
Y	JP, 5-132600, A(鐘淵化学工業株式会社) 28. 5月1993(28. 05. 93), 特許 請求の範囲、表1 (ファミリー無し)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 08. 99

国際調査報告の発送日

07.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 48-015457, B(白石工業株式会社)15. 5月1973(15. 05. 73), 特許請求の範囲、第2欄4目～24行目、 (ファミリー無し)	1, 2
Y	JP, 50-105748, A(ワツカー・ヒエミー・ゲゼルシャフト・ベシュレンクテル・ハフツング)20. 8月1975(20. 08. 75), 特許請求の範囲、第5欄11目～27行目、&US, 3996173, A	1, 2
A	JP, 56-163139, A(三菱レイヨン株式会社)15. 12月1981(15. 12. 81), 特許請求の範囲、第4頁左上欄9行目～右上欄3行目&EP, 40543, A2	1, 2
A	JP, 49-10237, A(鐘淵化学工業株式会社)29. 1月1974(29. 01. 74), 特許請求の範囲、第4頁左下欄15行目～20行目&DE, 2326934, A1	1, 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 05 January 2000 (05.01.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/02899	<b>Applicant's or agent's file reference</b> HEC 3780 PC
<b>International filing date (day/month/year)</b> 29 April 1999 (29.04.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 12 May 1998 (12.05.98)
<b>Applicant</b> HECHLER, Peter	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 November 1999 (26.11.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Jean-Marie McAdams Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**